



①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Übersetzung der  
**europäischen Patentschrift**

⑤① Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**C 08 F 2/10**

⑥⑦ EP 0 296 331 B1

⑩ **DE 38 53 101 T 2**

②① Deutsches Aktenzeichen:	38 53 101.1
⑥⑥ Europäisches Aktenzeichen:	88 106 437.2
⑥⑥ Europäischer Anmeldetag:	22. 4. 88
⑥⑦ Erstveröffentlichung durch das EPA:	28. 12. 88
⑥⑦ Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA:	22. 2. 95
④⑦ Veröffentlichungstag im Patentblatt:	31. 8. 95

③⑩ Unionspriorität: ③② ③③ ③①  
26.06.87 GB 8715001

⑦③ Patentinhaber:  
Cytec Technology Corp., Wilmington, Del., US

⑦④ Vertreter:  
Diehl, Glaeser, Hiltl & Partner, 80639 München

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:  
DE, ES, FR, IT, NL

⑦② Erfinder:  
Davies, William Bloor, Darien, Connecticut, US

⑤④ Hohes Feststoffverfahren für die Herstellung von wasserlöslichen Polymeren durch exotherme Polymerisation.

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patentamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 38 53 101 T 2

DE 38 53 101 T 2

EP 88106437.2/0296331

Die vorliegende Erfindung betrifft das Polymerisationsverfahren mit hohem Feststoffgehalt, insbesondere das Polymerisationsverfahren von wasserlöslichen Polymeren mit hohem Feststoffgehalt und insbesondere die Verwendung einer Startreaktion mit Reaktionsgemischen von geringer Temperatur in dem Polymerisationsverfahren mit hohem Feststoffgehalt.

Die Herstellung von Polymeren mit höheren Feststoffgehalten ist zur Erzielung eines effizienteren Polymerisationsverfahrens und somit einer erhöhten Durchsatzleistung wünschenswert. Bisher war die Polymerisation von wasserlöslichen synthetischen Polymeren mit hohem Feststoffgehalt, wie Polyacrylamid und Copolymeren davon, wegen der großen exothermen Wärme, die während der Polymerisation entsteht, eingeschränkt. Im allgemeinen ist zum Beispiel der Monomergehalt einer Lösungspolymerisation wegen des Temperaturanstieges auf etwa 30% bei beispielsweise Acrylamid begrenzt.

Zur Lösung dieses Problems wurden verschiedene Methoden in Betracht gezogen. Zu den vorgeschlagenen zählen ein Druckverfahren, wo die Reaktion adiabatisch abläuft und die Dampferzeugung durch Ausübung eines Außendrucks unterdrückt wird, und ein Verdampfungsverfahren, wo die Wärme, die durch die Reaktion erzeugt wird, durch Verdampfung von Wasser aus dem Gel abgeleitet wird. Das Druckverfahren erfordert einen exponentiellen Anstieg des Außendrucks, um ein Kochen zu verhindern, wenn der Feststoffgehalt steigt, während das Verdampfungsverfahren einen großen Oberflächenbereich für die Reaktanten erfordert (z.B. einen dünnen Film oder aufgesprühte Tropfen).

Alternative Lösungsversuche dieses Problems sind in Sumitomo, Jap. Ref. 57/63.305, und Flesher, U.S.-A-4.585.843, angeführt. Die Sumitomo-Methode umfaßt die Entziehung von Wärme aus dem System während der Polymerisation durch

Verwendung von zahlreichen Wärmeaustauschflächen in dem Reaktor. Diese Kühlplatten werden in dem Reaktor zur Bildung von Hohlräumen oder unterteilten Abschnitten mit einer Dicke von 2 - 100 mm angeordnet. Diese Methode ist wegen der sehr geringen Wärmeübertragung von Gelen und der Tendenz des Gels, an der Wärmeübertragungsfläche zu haften, nicht attraktiv. Ferner ist die Lehre von Sumitomo bei einem kontinuierlichen Verfahren nicht anwendbar.

Die Flesher-Methode für Polymere mit hohem Feststoffgehalt verwendet ein chemisches Wärmeentziehungsverfahren mit einem Salzhydrat (z.B. Natriumsulfat), das eine endotherme Veränderung erfährt, um während der Polymerisation dem System Wärme zu entziehen. Die endotherme Verbindung muß mit dem Monomer oder den Monomeren und den erhaltenen Polymeren nichtreaktiv und in einer ausreichenden Menge vorhanden sein, um den Hauptanteil der exothermen Reaktionswärme auszugleichen. Der Nachteil dieser Methode liegt darin, daß das Endprodukt eine große Menge, d.h. 30 - 50%, des Salzes enthält.

In DE-A-3 544 770 werden ein Verfahren und eine Vorrichtung für die kontinuierliche Herstellung von Polymeren und Copolymeren der Acryl- und/oder Methacrylsäure, wahlweise gemeinsam mit weiteren Comonomeren, beschrieben. Nach dem Verfahren, das in dieser Literaturstelle beschrieben ist, wird eine wäßrige Monomerlösung polymerisiert, wobei die Monomerlösung in eine Vertiefung eingebracht wird, die kontinuierlich auf einem sich kontinuierlich bewegenden Förderband ausgebildet ist. Die Form der Vertiefung des Förderbandes geht während der Polymerisation der Reaktanten kontinuierlich in eine gestreckte flache Bandform über, und der entstehende Polymergelstrang wird von dem Band beginnend an den Seitenrändern des Bandes zu dem Mittelteil des Bandes während des Überganges des Bandes von seiner vertieften in seine flache Form gelöst.

Die kontinuierliche Herstellung von wasserlöslichen synthetischen Polymeren mit hohem Molekulargewicht in Landolt

et al., U.S.-Patent 4.138.539, stellt den gegenwärtigen Stand der Technik dar. Hier wird ein verbessertes Verfahren zur Herstellung eines wasserlöslichen synthetischen Polymers in einer leichtlöslichen Pulverform geschaffen. Das Landolt-Patent offenbart die Polymerisation einer Monomerlösung bei etwa 10°C, wobei das polymerisierte Gel bei etwa 95°C erscheint, indem die Verweildauer für die Polymerisation so eingestellt wird, daß eine richtige Kombination von Temperatur und Zeit erzielt wird, um die gewünschte Umsetzung und das gewünschte Molekulargewicht zu erhalten. Üblicherweise wird eine Verweildauer von 30 bis 120 Minuten von Landolt als optimal erachtet. Landolt verwendet eine 30 Gewichtsprozent Monomerlösung und erhält ein Polymergel, das im allgemeinen 31 bis 40 Gewichtsprozent Polymerkonzentration enthält. Das Landolt-Verfahren ist jedoch mangelhaft, da es nicht zur Polymerisation von Monomerlösungen mit einem höheren Monomer-Gewichtsprozentsatz verwendet werden kann, der zu einer höheren Polymerkonzentration in dem Polymergel führt. Die Polymerisationswärme kann nicht rasch genug entfernt werden, und somit müssen Lösungen mit geringerem Feststoffgehalt verwendet werden. Angesichts des begrenzten Erfolges von hohen Feststoffgehalten in gegenwärtigen Polymerisationsverfahren ist es daher eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur effizienten Polymerisation bei hohem Feststoffgehalt zu schaffen.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist die Schaffung eines effizienten Polymersationsverfahrens mit hohem Feststoffgehalt, das sowohl als kontinuierliches wie auch als diskontinuierliches Verfahren ausgeführt werden kann.

Es wurde entdeckt, daß höhere Feststoffgehalte während der exothermen Polymerisation von wasserlöslichen Polymeren durch Verwendung einer gekühlten Monomerlösung eines Sirups oder einer teilweise gefrorenen Aufschlammung erzielt werden können, die dann initiiert wird. In diesem Verfahren wird ein gekühlter Sirup oder eine Aufschlammung aus Monomerkristallen initiiert und polymerisiert, um ein Gel mit hohem

Feststoffgehalt zu erzeugen. Die erhaltene Polymerisations-Wärmeabgabe wird durch die fühlbare Wärme oder Eigenwärme der Lösung und die latente Schmelzwärme des gefrorenen Teiles der Monomeraufschlammung herabgesetzt, wodurch die Polymerisation einer Monomerlösung mit höherem Feststoffgehalt möglich ist.

Gemäß der vorliegenden Erfindung wird ein Polymerisationsverfahren mit hohem Feststoffgehalt zur Herstellung eines wasserlöslichen Polymers durch exotherme Polymerisation geschaffen, wobei das Verfahren umfaßt: (a) Herstellung eines Reaktionsgemisches mit 100 Teilen exotherm polymerisierbarem Material, welches mit 33 bis 250 Teilen Wasser vermischt wird; (b) Abkühlen des Reaktionsgemisches auf eine Temperatur unter 0°C zur Herstellung eines kalten, einen hohen Feststoffgehalt aufweisenden Gemisches mit gelöstem Monomer, Monomerkristallen und Wasser; (c) Polymerisation des gelösten Monomers in dem Gemisch und (d) Steuern der Polymerisationsreaktion durch Absorbieren der Polymerisationswärme durch ein Kühlblech mit Eigenwärme und der latenten Schmelzwärme der Monomerkristalle.

Die Eigenwärme und/oder Schmelzwärme des gekühlten Sirups oder der Aufschlammung wird zur Herabsetzung der exothermen  $T_{\max}$  verwendet. Dadurch ist eine bessere Kontrolle der exothermen Polymerisationsreaktion möglich.

Mit geeigneten Monomeren, z.B. Acrylamid, umfaßt die teilweise gefrorene Monomeraufschlammung ein Zweiphasengemisch aus flüssigem und festem Monomer, das zu der Herstellung eines löslichen Polymers führt. Dieses Ergebnis ist unerwartet, da bekannt ist, daß die Initiierung eines festen Monomers zu einem unlöslichen Polymer führt.

Ferner kann gemäß einem Aspekt dieser Erfindung die Initiierung eines gekühlten Sirups oder einer Aufschlammung zur Herstellung von Polymeren mit hohem Feststoffgehalt in einem kontinuierlichen In-Line-Verfahren verwendet werden. Das kontinuierliche Verfahren sieht die Verwendung eines Kratzwärmetauschers vor, der die Lösung zu einer gefrorenen Sirup- oder Aufschlammungsphase des Monomers an der Wand

einer Röhre abkühlt, sowie einen Schaber, der das gekühlte Monomer von der Wand entfernt, wodurch eine gekühlte Lösung in der Röhre erzeugt wird. Die Monomerlösung bewegt sich durch eine Produkteinlaßöffnung in die Röhre; und der gekühlte Sirup oder die Aufschlammung wird zur Beendigung des kontinuierlichen Verfahrens durch die Produktauslaßöffnung aus der Röhre bewegt. Die Polymerisation erfolgt außerhalb des Kratzwärmetauschers, vorzugsweise in einer fortschreitenden Polymerisationszone jener Art, die in U.S.-A-4.138.539 dargestellt ist.

Der Nutzen der Polymerproduktion mit höherem Feststoffgehalt zeigt sich im Energiewirkungsgrad, der sowohl die Kühllast als auch die Trocknungslast verringert, die in der Herstellung eines Endproduktes erforderlich sind. Die Produktqualität ist wegen der effektiveren Wärmeregulierung auch deutlich verbessert.

Figur 1 ist eine Querschnittsansicht eines Kratzwärmetauschers, der in der vorliegenden Erfindung verwendet werden kann.

Figur 2 stellt eine schematische Zeichnung dar, welche die wesentlichen Merkmale des Verfahrens gemäß bevorzugter Ausführungsbeispiele zeigt, wobei ein Kratzwärmetauscher strategisch angeordnet ist.

Figur 3 zeigt eine graphische Kurve der exothermen  $T_{\max}$  latenten Wärmekühlung als Funktion der Zeit.

Bei einer geeigneten Ausführungsart des Verfahrens wird eine entgaste Lösung eines wasserlöslichen Monomers mit hoher Feststoffkonzentration in einen Kratzwärmetauscher eingeführt und zur Erzeugung einer teilweise gefrorenen, d.h. zweiphasigen, Aufschlammung aus Monomerkristallen oder eines gekühlten Monomerlösungssirups abgekühlt. Während der Polymerisation wird die exotherme Wärme der Polymerisation durch die Eigenwärme der Beschickung wie auch die latente Schmelzwärme des oder der kristallisierten Monomere, die in dem Gemisch enthalten sind, ausgeglichen. Diese Absorption

der exothermen Wärme während der Polymerisation ermöglicht die Polymerisierung von höheren Feststoffwerten.

Das polymerisierbare Material kann jedes Polymerisationsmonomer oder Präpolymer oder eine Mischung davon sein, die zur Polymerisation durch eine exotherme Reaktion geeignet ist. Das polymerisierbare Material umfaßt im allgemeinen ein polymerisierbares Monomer, und umfaßt vorzugsweise ein oder mehrere monoethylenisch ungesättigte Monomere, insbesondere Acrylmonomere, oder daraus gebildete Präpolymere. Das Polymer kann anionisch, kationisch oder nichtionisch sein. Zu geeigneten Acrylmonomeren zählen (Meth)acrylsäure und ihre Salze, (Meth)acrylester und -imide, Diallyldialkylammoniumchloride, 2-Acryl-amido-2-methylpropansulfonsäure und deren Salze, N-Vinyl-N-methylacetamid und Allylsulfonsäure und deren Salze. Bevorzugte Monomere sind Acrylamid, Natriumacrylat, Dialkylaminoalkyl(meth)acrylate und Dialkylaminoalkyl(meth)acrylamide, einschließlich der quaternisierten Derivate der Dialkylaminoverbindungen, wie zum Beispiel quaternisiertes Dimethylaminoethylacrylat. Das Monomer kann auch eine Mannich-Base von Acrylamid sein. Mischungen von zwei oder mehr der Monomere werden oftmals bevorzugt, um Copolymere und Terpolymere zu bilden. Andere Monomere, die verwendet werden können, umfassen Vinylpyrrolidon und Vinylsulfonsäure und die Monomere, die zur Bildung von Styrolmaleinsäureanhydridcopolymeren oder Dimethylamin-epichlorhydrinpolymeren notwendig sind.

Das bevorzugte Monomer umfaßt nur Acrylamide oder diese in weiteren Kombinationen mit einem oder mehreren Comonomeren, wie zum Beispiel Acrylamid und quaternäres Dimethylaminoethylmethacrylatmethylchloridsalz, Acrylamid und Natriumacrylat.

Der Temperaturanstieg aufgrund der exothermen Reaktion, der in dem Lösungspolymerisationsverfahren eintritt, beschränkt den Monomergehalt der für die Polymerisation hergestellten Lösung. Nach dem Stand der Technik ist der Monomergehalt einer Lösungspolymerisation wegen des

Temperaturanstieges auf etwa 30% für Acrylamid begrenzt. Der Monomer- oder Comonomergehalt einer gekühlten Lösungspolymerisation unter Verwendung des Verfahrens der vorliegenden Erfindung sollte andererseits so hoch wie möglich sein, zum Beispiel 35 bis 70 Gewichtsprozent und insbesondere 45 bis 70 Gewichtsprozent.

Ein gekühlter Sirup oder eine Aufschlammung aus Monomer- oder Comonomerkristallen kann auf verschiedene Weisen hergestellt werden, die dem Fachmann bekannt sind.

Die bevorzugte Methode zur Herstellung einer Kristallaufschlammung oder eines -sirups der Monomer- oder Comonomerlösung ist kontinuierlich und verwendet einen Kratzwärmetauscher 2, wie in Figur 1 dargestellt, der mit dem Reaktionsgemisch beschickt wird. Ein solcher Wärmetauscher umfaßt eine zylindrische Röhre mit rotierenden Innenschaufeln 12, welche die Röhrenwand 10 "abkratzen". Das Kühlmedium wird zu einem ringförmigen Mantel 14 an der Außenseite der Röhrenwand 10 geleitet. Die Monomer- oder Comonomerlösung tritt durch den Produkteinlaß 4 ein und wird durch eine Welle 6 gedreht, die sich in Längsrichtung der zylindrischen Röhre entlang der gekühlten Zylinderwand 10 erstreckt. Während sich die Lösung durch den Zylinder bewegt, erfolgt eine Abkühlung an der Zylinderwand 10. Die Schaufeln 12, die an der Drehwelle 6 befestigt sind, bewegen die gekühlte oder kristallisierte Monomer- oder Comonomerlösung von der Zylinderwand 10, vermischen sie mit der sich bewegenden Lösung in einer flüssigen Phase, so daß eine zweiphasige Aufschlammung oder ein einphasiger gekühlter Sirup entsteht, und befördern dann den Sirup oder die Aufschlammung durch den Produktauslaß 8 aus der Zylinderröhre. Die Polymerisation erfolgt dann außerhalb des Kratzwärmetauschers, vorzugsweise in einer fortschreitenden Polymerisationszone und insbesondere in einem Reaktor mit kontinuierlichem Band.

Ein geeignetes Verfahren zur Polymerisation des abgekühlten Reaktionsgemisches und zur Isolierung des Polymers in einer brauchbaren Form umfaßt die Zugabe von 100 bis 2000



Teilen je Million, basierend auf dem Gesamtgewicht des Reaktionsgemisches, eines Initiators für freie Radikale; (b-1) die separate Herstellung eines wäßrigen Redoxinitiatorsystems; (b-2) das Vermischen des Redoxsystems mit dem kalten, einen hohen Feststoffgehalt aufweisenden Reaktionsgemisch, während das Gemisch in eine fortschreitende Polymerisationszone eingebracht wird; (c-d) das Halten der Monomerlösung in der Polymerisationszone bei einer geeigneten Temperatur, um ein wäßriges Polymergel zu erhalten; (e) das Entfernen des Polymergels von der Polymerisationszone; und (f) das Granulieren des Polymergels. Durch die Ausführung der Polymerisation in einer fortschreitenden Polymerisationszone, wobei das Polymergel direkt zu den folgenden Granulierungs- und Trocknungsschritten geleitet wird, beseitigt dieses Verfahren die Notwendigkeit verschiedener Ausrüstungsgegenstände und Manipulationsschritte, die mit separaten Polymerisations- und Trocknungsvorgängen verbunden sind. Es beseitigt auch die Notwendigkeit der Zugabe eines Fällungsmittels und die damit verbundenen Nachteile. Das Verfahren beseitigt oder verringert auch die Hydrolyse des verarbeiteten Polymers. Das Verfahren liefert das Polymer in der gewünschten Form mit einer geringen Menge an nichtkonvertiertem Monomer und unlöslichen Partikeln.

Als Initiator für freie Radikale, der in die Monomerlösung eingebracht wird, kann Azobisisobutyronitril, 4,t-Butylazo-4'-cyanovaleriansäure, 4,4'-Azobis(4-cyanovaleriansäure und 2,2'-Azobis-(2-amidinopropan)hydrochlorid, welches bevorzugt ist, verwendet werden. Der Initiator für freie Radikale sollte in einer wirksamen Menge verwendet werden, die unterschiedlich ist, abhängig von der Wahl der verwendeten Monomere, der Polymerisationstemperatur und Verweildauer und anderen Variablen, welche die Erstellung von Grenzwerten in bezug auf die exakte Menge eines Initiators für freie Radikale, die in einem bestimmten Fall zu verwenden ist, ausschließen. Es hat sich jedoch gezeigt, daß im allgemeinen eine Menge entsprechend 100 bis 2000 Teilen je Million

von Initiator für freie Radikale, basierend auf dem Gesamtgewicht der zu polymerisierenden Monomerlösung, wirksam ist.

Das Redoxsystem, das als Polymerisationskatalysator verwendet wird, ist im allgemeinen jenes, das üblicherweise verwendet wird. Es kann auf einem Persulfat basieren, wie zum Beispiel ein System, das Kaliumpersulfat und Natriumsulfit umfaßt, oder auf Wasserstoffperoxid und Natriumsulfit. Vorzugsweise werden Ammoniumpersulfat und Ammoniumeisensulfat verwendet. Die Komponenten des Redoxsystems werden getrennt für die Zugabe zu dem kalten Reaktionsgemisch hergestellt, wenn das Gemisch polymerisiert werden soll. Die Menge des zu verwendenden Redoxsystems ist auch abhängig von verschiedenen Faktoren sehr unterschiedlich, die in bezug auf den Initiator für freie Radikale angeführt wurden, und kann nicht in exakten Mengen angegeben werden, die für alle Fälle gelten. Es hat sich jedoch gezeigt, daß bei dem bevorzugten System die Verwendung des Persulfats im allgemeinen im Bereich von 20 - 120 Teilen je Million liegt und die Verwendung des Ammoniumeisensulfats im allgemeinen im Bereich von 1 - 25 Teilen je Million liegt, basierend auf dem Gewicht des Monomers.

Die Polymerisation erfolgt üblicherweise in einer fortschreitenden Polymerisationszone, durch welche das kalte Reaktionsgemisch geleitet wird, während für die erforderliche Temperatur und Verweildauer gesorgt wird, um ein Polymer mit dem erforderlichen Molekulargewicht zu erhalten. Das eintretende Reaktionsgemisch erscheint nach der Polymerisation als starres Gel, von welchem das Polymer im allgemeinen ein Molekulargewicht von mehr als etwa eine Million und vorzugsweise mehr als zehn Millionen bei bevorzugten Monomeren aufweist. Das Gemisch muß bei einer verhältnismäßig geringen Temperatur von  $-30^{\circ}\text{C}$  bis  $-10^{\circ}\text{C}$  in die Polymerisation laufen und erscheint bei einer verhältnismäßig hohen Temperatur von z.B.  $95^{\circ}\text{C}$ , wobei die Verweildauer so eingestellt wird, daß die richtige

Kombination von Temperatur und Zeit geschaffen wird, um die gewünschte Umsetzung und das gewünschte Molekulargewicht zu erzielen. Die tatsächliche Temperatur und Dauer der Polymerisation sind, abhängig von zahlreichen Faktoren, sehr unterschiedlich, wie der Wahl des oder der Monomere, den Lösungskonzentrationen, der Initiator- und Redoxsystemverwendung, der Zugabegeschwindigkeit der Monomerlösung und anderen Faktoren, so daß eine einschränkende Spezifikation der Temperatur und Dauer nicht angegeben werden kann. Im allgemeinen schwankt der Temperaturbereich von  $-30^{\circ}\text{C}$  bis  $100^{\circ}\text{C}$  in der gesamten Polymerisationszone. Vorzugsweise liegt die Höchsttemperatur im Bereich von  $95$  bis  $98^{\circ}\text{C}$ . Üblicherweise ist eine Verweildauer von 30 bis 200 Minuten effektiv. Wenn der bevorzugte hohe Spitztemperaturbereich erreicht wird, ist im allgemeinen eine zusätzliche Verweildauer von 40 bis 75 Minuten wirksam, um die gewünschten Molekulargewichtswerte zu erhalten. Die Monomerlösung wird vor dem Eintritt in die Polymerisation in Übereinstimmung mit herkömmlichen Verfahren, wie z.B. durch das Hindurchblasen von Stickstoff, desoxydiert. Infolge der Polymerisationsreaktion verliert das Reaktionsgemisch im allgemeinen einen Teil seines Wassergehaltes. Die Menge des Wasserverlustes ist im allgemeinen in jenem Fall gering, in dem eine 30 Gewichtsprozent Monomerlösung zu Beginn verwendet wird, und das erhaltene Polymergel enthält üblicherweise 31 bis 40 Gewichtsprozent Polymerkonzentration. Ein solcher Wasserverlust hat keine nachteiligen Auswirkungen auf die Verarbeitung des Polymerproduktes.

Das wie beschrieben erhaltene Polymergel weist die Form einer kontinuierlichen Platte auf, die in den Granulator läuft. Die Platten werden granuliert, um Partikel mit einem durchschnittlichen Durchmesser im Bereich von  $0,31$  bis  $1,3$  cm ( $1/8$  bis  $1/2$  Inch) für die Teiltrocknung zu erhalten. Die Platten werden unter Verwendung geeigneter Geräte sofort granuliert. Die Partikelgröße ist nicht besonders kritisch

und Partikel in dem angegebenen Größenbereich werden problemlos erhalten.

Das granuliert Polymergel wird dann durch herkömmliche Verfahren getrocknet.

5 Nach dem weiteren Trocknungsschritt wird das erhaltene Polymer zerkleinert, um ein freifließendes Pulver herzustellen, das in Wasser leichtlöslich ist. Das Polymerprodukt kann hygroskopisch sein, und daher ist es wünschenswert, die frischgemahlene Polymerzusammensetzung in  
10 wasserdampfundurchlässigen Behältern zu verpacken, um ein Zusammenballen während der Lagerung vor der Verwendung zu verhindern.

In der Folge sind Beispiele der vorliegenden Erfindung angeführt, die aber weder als Einschränkung der Erfindung in  
15 irgendeiner Weise gedacht sind, noch als solche ausgelegt werden sollen.

Es versteht sich, daß viele Monomere und Comonomere wirksamer durch ein Kühlungsverfahren wie hierin offenbart polymerisiert werden können.

20 Es ist ferner offensichtlich, daß dieses Eigenwärme- und latente Wärme-Entziehungsverfahren alleine oder in Kombination mit einem Druckverfahren, einem Verdampfungsverfahren, einem chemischen Wärmeentziehungsverfahren oder in irgendeiner Kombination mit den obengenannten  
25 verwendet werden kann.

In den Beispielen haben die folgenden Abkürzungen die folgende Bedeutung:

V50 - 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)hydrochlorid, ein Initiator für freie Radikale, der von Wako Chemicals U.S.A.,  
30 Inc., hergestellt wird;

APS - Ammoniumpersulfat, eine Redoxkatalysatorkomponente;

FAS - Ammoniumeisensulfat, eine Redoxkatalysatorkomponente;

35 Q9 - quaternäres Dimethylaminoethylacrylatmethylchloridsalz.

BEISPIEL 1

Ein Chargenverfahren wird durch Initiierung einer Aufschlammung aus kalten Acrylamidkristallen durchgeführt.

5       Wasser, 122 Gewichtsteile, V-50, 1000 Gewichtsteile je Million, und APS, 100 Gewichtsteile je Million, werden mit fließendem Stickstoff entgast.

Die Temperatur der entgasten Lösung wird auf 0°C verringert, und 100 Teile Acrylamidkristalle und 7 Teile je  
10 Million FAS werden zugegeben, während die Entgasung fortgesetzt wird, bis die Polymerisation beginnt. Während des Ablaufs der Polymerisation wird das Produkt solange wie möglich gerührt, um die Acrylamidkristalle in Suspension zu halten. Die Wärmeabgabe, die anfangs bei der Zugabe des  
15 Acrylamids fällt, zeigt ein gleichmäßiges Profil und erreicht eine  $T_{\max}$  von 102°C im Vergleich zu einer theoretischen  $T_{\max}$  von 148°C bei einer 46% w/w Lösung von Acrylamid (ohne Kristalle, siehe Figur 3).

20 Ergebnisse:

PRO-	FEST	STAN-	UNLÖS-	FREIES	VISKO-
DUKT	STOFF-	DARD-	LICHE	MONOMER	SITÄTS-
ART	GEHALT	VISKO-	STOFFE		VERHÄLT-
		SITÄT			NIS

25

---

Poly-	45,8%	4,01 mPas	1,5	0,097%	2,3
acryl-		(4,01 cp)			
imid-					
gel					

BEISPIEL 2

Es wird eine Lösung hergestellt, welche die in der folgenden Tabelle angeführten Inhaltsstoffe enthält.

5	<u>Inhaltsstoffe</u>	<u>g</u>
	Acrylamidlösung (52,6%)	337,0
	Entionisiertes Wasser	161,0
	Ammoniumchlorid	2,0
		-----
10	Gesamtgewicht	500,0
	Monomerfeststoffe 35,4%	

Die Lösung wird mit Natriumhydroxid auf einen pH-Wert von 6 eingestellt und mit Stickstoff 30 Minuten gespült. Die Lösung wird dann (unter Rühren) auf -7°C abgekühlt, in welcher Phase die Lösung Kristalle in Suspension enthält. Diese Lösung wird dann unter Verwendung eines Redoxsystems aus Ammoniumpersulfat und Ammoniumeisensulfat initiiert. Die Reaktion erreicht eine maximale Temperatur von 96°C in zwei Stunden. Nach dem Abkühlen wird das Gel zerkleinert und zur Bildung eines Pulvers mit einem Trockengewicht von 94% getrocknet. Nach der Analyse wurden für das Produkt, Polyacrylamid, die folgenden Ergebnisse erhalten:

25	<u>STANDARDVISKOSITÄT</u>	<u>UNLÖSLICHE STOFFE</u>
	4,3 mPas (4,3 cps)	0,2%

BEISPIEL 3

Es wird eine Lösung hergestellt, welche die in der folgenden Tabelle angeführten Inhaltsstoffe enthält.

<u>Inhaltsstoffe</u>	<u>g</u>
Acrylamidlösung (52,6%)	210
Q9 Monomer (77%)	215
Adipinsäure	13
5 Entionisiertes Wasser	112
	-----
Gesamtgewicht	550
Monomerfeststoffe 50,2%	

10 Die Lösung wird mit Schwefelsäure auf einen pH-Wert von  
 3 eingestellt und mit Stickstoff 30 Minuten gespült. Die  
 Lösung wird dann (unter Rühren) auf -30°C abgekühlt. Bei  
 dieser Temperatur enthält die Lösung einige Kristalle. Die  
 Lösung wird dann unter Verwendung eines Redoxsystems aus  
 15 Ammoniumpersulfat und Ammoniumeisensulfat initiiert. Die  
 Reaktion erreicht eine Maximaltemperatur von 92°C in 95  
 Minuten. Das trockene Endpolymer wird auf dieselbe Weise wie  
 in Beispiel 2 hergestellt. Die Produktanalyse lautet:

20	<u>STANDARDVISKOSITÄT</u>	<u>UNLÖSLICHE STOFFE</u>	<u>TROCKENGEWICHT</u>
	3,3 mPas (3,3 cps)	2,0%	91,6%

#### BEISPIEL 4

25 Unter Verwendung der in Figur 2 dargestellten  
 Grundausrüstung wird eine pulverförmige Polymerzusam-  
 mensetzung hergestellt.

30 Das Reaktionsgemisch wird bei 35,4% Gesamtmonomergehalt  
 hergestellt und besteht aus Acrylamid. Zu 161 Teilen Wasser  
 in einem Reaktor 16, der mit einem Rührer 18 ausgestattet  
 ist, werden 337 Kilogramm Acrylamid, 52,6% in Wasser,  
 zugegeben und aufgelöst. Schließlich werden 2,475 Teile V50  
 mit 2,297 Teilen Methanol als Auflösungshilfe zugegeben. Der  
 pH-Wert der Monomerlösung ist 7,5.

35 Das verwendete Redoxsystem besteht aus getrennten  
 wäßrigen Lösungen von Ammoniumeisensulfat und Ammoniumsulfat,  
 die in den Tanks 24 und 26 der Figur hergestellt werden. Tank

24 enthält 0,26525 Gramm je Liter Ammoniumeisensulfat, und Tank 26 enthält 0,75840 Gramm je Liter Ammoniumpersulfat.

Die Verwendung von V50 beträgt 721 Teile je Million, basierend auf dem Gesamtgewicht des Monomers. Eine ausreichende Lösung aus Ammoniumeisensulfat wird vorbereitet, um 6,33 Teile je Million, basierend auf dem Gesamtgewicht des Monomers, zuzuführen, und eine ausreichende Lösung von Ammoniumpersulfat wird vorbereitet, um 31,1 Teile je Million, basierend auf dem Gesamtgewicht des Monomers, zuzuführen.

Die Monomerzugabe wird durch ein Ventil 20 zu einem Rahmenkühlapparat 22 und dann zu einem Kratzwärmetauscher 2 dosiert, um das Gemisch auf  $-7^{\circ}\text{C}$  abzukühlen, und dann zu einer Mischdüse 36, um eine Zugabegeschwindigkeit von 2,0 Kilogramm pro Minute zu erzielen.

Das Redoxsystem wird gleichzeitig durch Ventile 28 und 30 dosiert, um die erforderlichen angegebenen Teile je Million des Ammoniumeisensulfats und Ammoniumpersulfats zuzugeben.

Die Versorgungsleitungen der Monomerlösung und des Redoxsystems zu der Mischdüse sind mit 33, 32 bzw. 34 bezeichnet. Die erhaltene gemischte Lösung ist bei 38 dargestellt und wird auf das Förderband 40 geleitet, das von Riemenscheiben 42A und 42B gedreht wird und einen Rollenförderer 44 enthält. Die erste Riemenscheibe 42A liegt höher als die zweite Riemenscheibe 42B, so daß die Monomerlösung, solange sie flüssig bleibt, dazu neigt, durch die Schwerkraft zu dem Ausgangsende der Polymerisationszone zu laufen. Das Band ist über seine seitlichen Abmessungen konkav, so daß die Monomerlösung innerhalb der Konkavität gehalten wird. Beim Start muß kein Damm eines zuvor hergestellten Gels auf dem Band vorhanden sein, um eine unerwünschte Vorwärtsmigration der Monomerlösung auf dem Band zu verhindern. Das Band dreht in einer begrenzten Zone, nicht dargestellt, in der für das Erreichen und Halten einer gewünschten Polymerisationstemperatur gesorgt wird. Vor dem Start der Reaktion werden die Monomerlösung und das



Redoxsystem entgast, und die Polymerisationszone wird mit Stickstoff gespült.

Das Gemisch aus Monomerlösung und Redoxsystem wird der Polymerisation bei einer Temperatur von  $-7^{\circ}\text{C}$  zugeführt. Die Bandgeschwindigkeit ist derart, daß 88 Sekunden erforderlich sind, um eine Strecke von 0,3048 m (1 Fuß) in linearer Richtung zurückzulegen, woraus sich eine Verweildauer von 65 Minuten in der Polymerisationszone ergibt. In etwa der Mitte der Polymerisationszone weist das gebildete Polymergel eine Temperatur von  $96^{\circ}\text{C}$  auf, und diese Temperatur wird für die verbleibende Strecke der fortschreitenden Polymerisation aufrechterhalten. Im Anfangsteil der Polymerisation bildet die Monomerlösung rasch ein Gel, wobei die Temperatur langsam über eine Strecke von etwa dem ersten Viertel der Polymerisationszone auf  $40^{\circ}\text{C}$  und dann in dem zweiten Viertel der Zone rasch auf  $96^{\circ}\text{C}$  steigt. Das erscheinende Gel hat einen Polymergehalt von 35,4%.

Das Polymergel, das aus der Polymerisation läuft, wird zu einem Granulator 46 befördert, der das plattenähnliche Polymergel in Granulat mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von etwa 0,8 cm (etwa  $5/16$  Inch) Durchmesser umwandelt. Das Granulat wird dann von dem Förderer 48 zu dem Teiltrocknungssofen 50 befördert, durch welchen das Granulat mittels eines Bandes 52 befördert wird. Der Trockner wird bei einer Temperatur von  $85^{\circ}\text{C}$  gehalten und ist mit einem Gebläse, nicht dargestellt, versehen, das warme Luft durch das Gelgranulat preßt. Nach dem einstündigen Trocknen auf derartige Weise ist der Polymergehalt des erhaltenen teilweise getrockneten Gels auf 60% angestiegen.

Das teilweise getrocknete Polymergel, das aus dem Trockner 50 läuft, ist zusammengebacken, und der Kuchen wird in einem Kuchenzerteiler 54 aufgebrochen und zu einem Trockner 56 gebracht, durch welchen er mittels eines Bandes 58 befördert wird. Die Temperatur des Trockners 56 wird auch bei  $85^{\circ}\text{C}$  gehalten, und warme Luft wird durch ein nicht dargestelltes Gebläse durch das Polymergranulat geblasen.

Nach einer Verweildauer von 1,5 Stunden in dem Trockner 56 ist der Feuchtigkeitsgehalt des Polymergranulats auf 8,4% gesunken. Das Polymergranulat, das aus dem Trockner 56 läuft, wird in einen Zerkleinerer 60 zur Pulverisierung eingebracht und erscheint an der Ausgangsöffnung 62 als feines Pulver. Das Molekulargewicht des getrockneten Polymers ist im wesentlichen dasselbe wie jenes des anfangs erhaltenen Polymergels, woraus hervorgeht, daß infolge des Trocknens kein Polymerabbau eintritt.

Für den Fachmann sind angesichts der vorangehenden Beschreibung viele Variationen der vorliegenden Erfindung offensichtlich. Zum Beispiel kann die Monomierzusammensetzung 10% Dimethylaminoethylmethacrylat und 90% Acrylamid, 40% 2-Vinylimidazolin und 60% Acrylamid, 25% 2-Vinylpyridin und 75% Acrylamid, 40% Dimethylaminoethylacrylat, quaternisiert mit Dimethylsulfat und 60% Acrylamid, 50% Diallyldimethylammoniumchlorid und 50% Acrylamid umfassen.

5

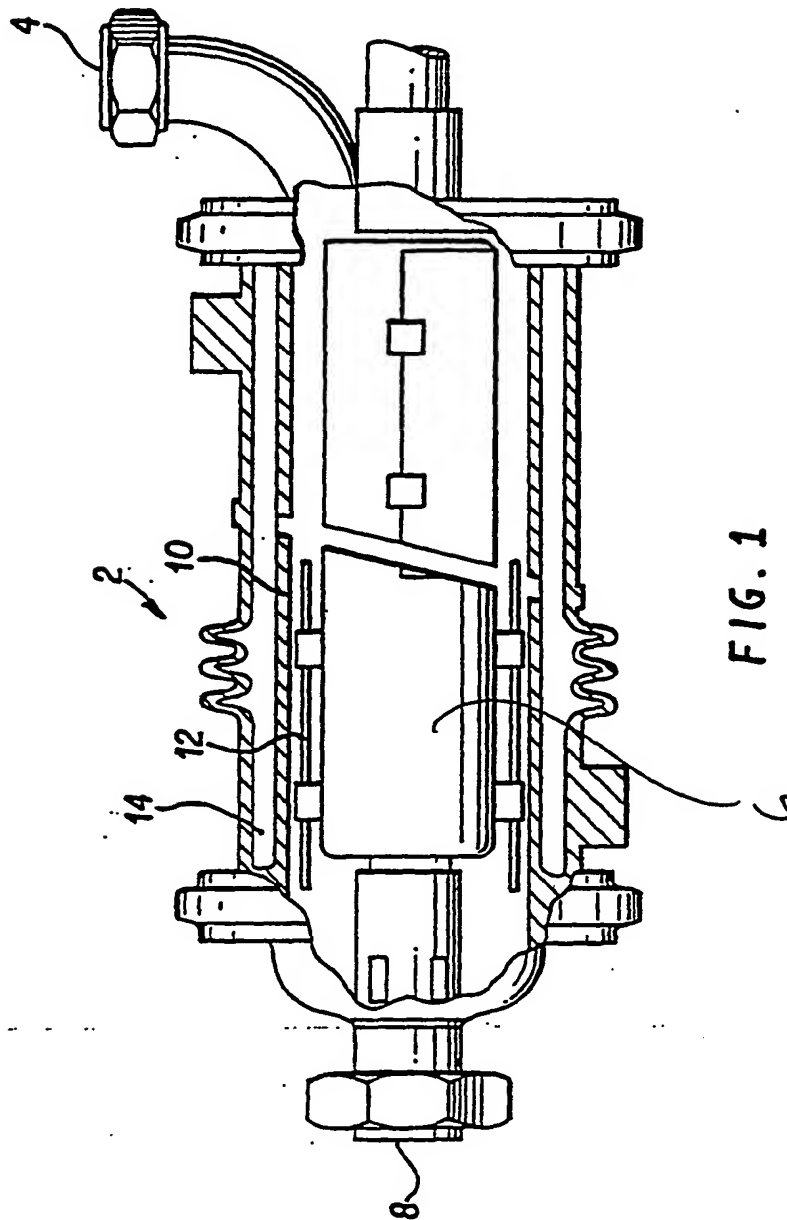
Patentansprüche

1. Polymerisationsverfahren mit hohem Feststoffgehalt zur  
Herstellung eines wasserlöslichen Polymers durch  
10 exotherme Polymerisation, wobei das Verfahren umfaßt:
- a) Herstellung eines Reaktionsgemisches mit 100 Teilen  
exotherm polymerisierbarem Material, welches mit 33  
bis 250 Teilen Wasser vermischt wird;
- 15 b) Abkühlen des Reaktionsgemisches auf eine Temperatur  
unter 0°C zur Herstellung eines kalten, einen hohen  
Feststoffgehalt aufweisenden Gemisches mit gelöstem  
Monomer, Monomerkristallen und Wasser;
- 20 c) Polymerisation des gelösten Monomers in dem Gemisch  
und
- 25 d) Steuern der Polymerisationsreaktion durch Absorbieren  
der Polymerisationswärme durch ein Kühlblech mit  
Eigenwärme und der latenten Schmelzwärme der  
Monomerkristalle.
- 30 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, bei dem Schritt (b) in einem  
Kratzwärmetauscher kontinuierlich ausgeführt wird.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1, bei dem die Schritte (c) und  
(d) kontinuierlich und in einer fortschreitenden  
35 Polymerisationszone ausgeführt werden.

4. Verfahren gemäß Anspruch 3, bei dem die Schritte (c) und (d) in einem Reaktor mit kontinuierlichem Band ausgeführt werden.
- 5 5. Verfahren gemäß Anspruch 1, bei dem Schritt (b) in einem Kratzwärmetauscher und die Schritte (c) und (d) in einem Reaktor mit kontinuierlichem Band ausgeführt werden.
6. Verfahren gemäß Anspruch 1 mit folgenden Schritten:
- 10 (b-1) separate Herstellung eines wäßrigen Redoxinitiatorsystems; und
- (b-2) Vermischen des Redoxsystems mit dem kalten, einen hohen Feststoffgehalt aufweisenden Gemisch von Schritt (b) vor dem Polymerisationsschritt (c).
- 15
7. Verfahren gemäß Anspruch 6, bei dem Schritt (b-2) während des kontinuierlichen Einbringens des kalten Reaktionsgemisches in eine fortschreitende Polymerisationszone ausgeführt wird.
- 20
8. Verfahren gemäß Anspruch 1 mit dem Schritt der Wiedergewinnung des Polymers durch
- 25 (e) Entfernen des Polymers von der Polymerisationszone in Form eines wäßrigen Polymergels; und
- (f) Granulieren und Trocknen des Polymergels.
- 30
9. Verfahren gemäß Anspruch 1, bei dem der Gehalt an polymerisierbarem Material in dem Reaktionsgemisch in Schritt (a) im Bereich von 30 bis 70 Gew.% liegt.
- 35 10. Verfahren gemäß Anspruch 1, bei dem das polymerisierbare Material ein Monomer umfaßt, welches allein oder mit

mindestens einem Comonomer vermischt ist, und der Gehalt des polymerisierbaren Materials in dem Reaktionsgemisch im Bereich von 35 bis 70 Gew.% liegt.

- 5 11. Verfahren gemäß Anspruch 1, bei dem das Reaktionsgemisch in Schritt (a) bezogen auf das Gesamtgewicht des Gemisches 100 bis 2000 Teile pro Million eines Initiators für freie Radikale enthält.
- 10 12. Verfahren gemäß Anspruch 11, bei dem der Initiator für freie Radikale 2,2'-Azobis-(2-amidinopropan)hydrochlorid enthält.
- 15 13. Verfahren gemäß Anspruch 1, bei dem das Reaktionsgemisch Wasser und Acrylamid enthält.
- 20 14. Verfahren gemäß Anspruch 1, bei dem das Reaktionsgemisch Wasser, Acrylamid und quaternäres Dimethylaminoethylmethacrylchloridsalz enthält.
- 25 15. Verfahren gemäß Anspruch 1, bei dem das Reaktionsgemisch Wasser, Acrylamid und Natriumacrylat enthält.
- 30 16. Verfahren gemäß Anspruch 1, bei dem die Polymerisationsreaktion durch Schritt (d) im Bereich von -30° bis 100°C gesteuert wird.
17. Verfahren gemäß Anspruch 16, bei dem die Polymerisationsreaktion in Schritt (d) bis zu einer maximalen Temperatur im Bereich von 93° bis 98°C gesteuert wird.



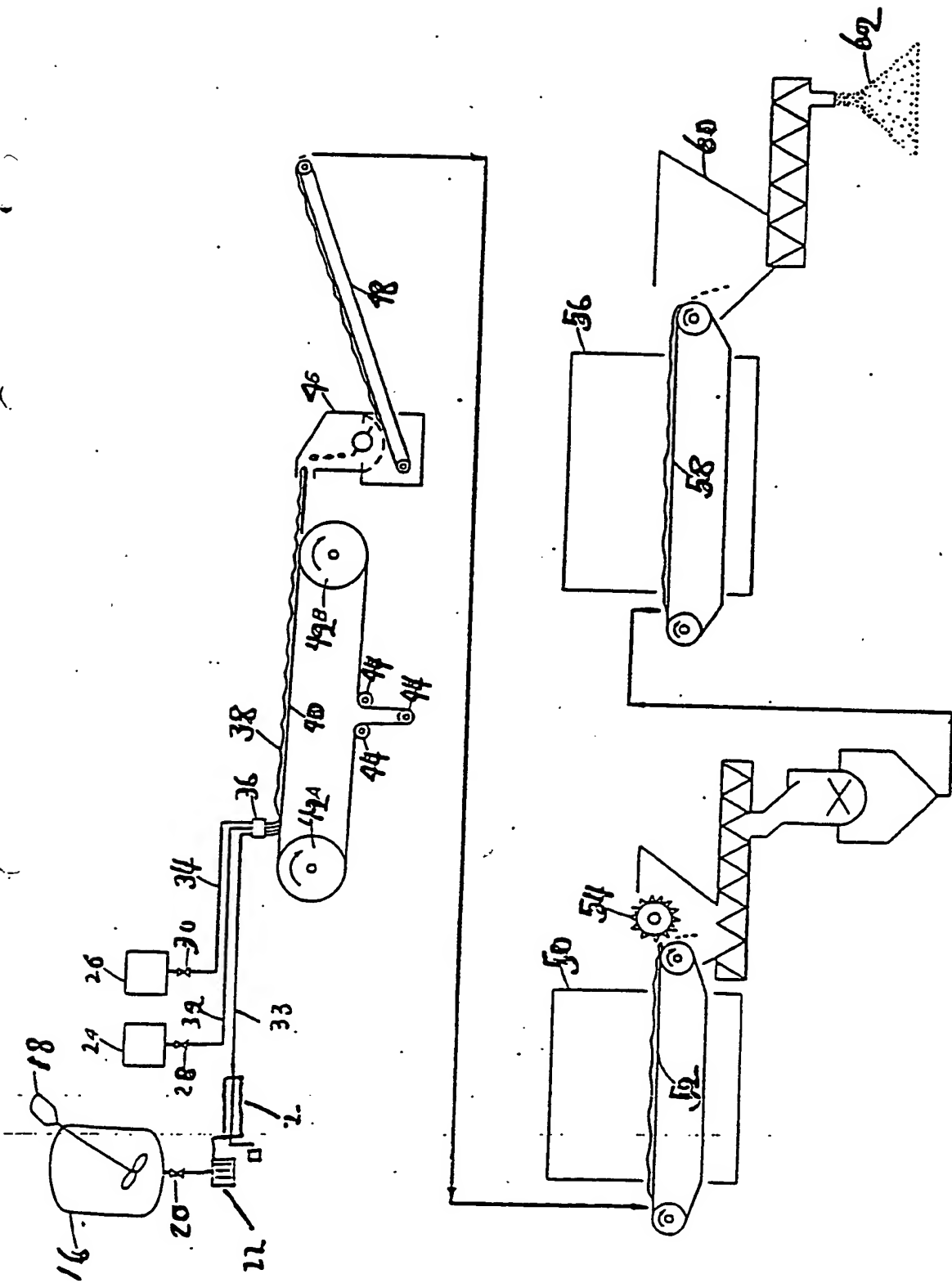


FIG. 2

FIG. 3

